

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

01.9.2004

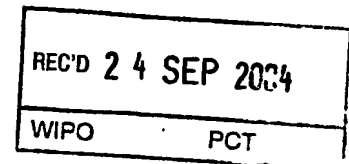
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 9月12日

出願番号  
Application Number: 特願2003-322052  
[ST. 10/C]: [JP2003-322052]

出願人  
Applicant(s): 東京応化工業株式会社



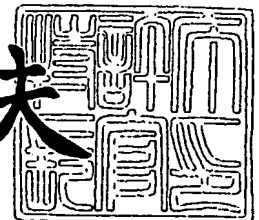
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 PTOA-15264  
【提出日】 平成15年 9月12日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03F 7/11  
G03F 7/00  
G03F 7/027  
G03F 7/20  
G03F 7/38

【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 高木 利哉  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
                                内  
    【氏名】 藤本 隆史  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000220239  
    【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100089118  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 酒井 宏明  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 036711  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0217847

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

支持体上に非赤外線に感光性を有する感光性樹脂層とマスク材層とが少なくとも積層されてなる凸版印刷用原版において、

前記マスク材層が赤外線吸収能と非赤外線吸収能との両吸収能を有するとともに該非赤外線吸収能が赤外線の照射を受けると失活する特性を有していることを特徴とする凸版印刷用感光性積層印刷原版。

**【請求項 2】**

前記マスク材層の非赤外線吸収能の赤外線照射による失活が前記赤外線照射の照射エネルギー量が所定範囲にある場合に該マスク材層のアブレーションを伴わずに生じることを特徴とする請求項 1 に記載の凸版印刷用感光性積層印刷原版。

**【請求項 3】**

前記マスク材層の非赤外線吸収能の赤外線照射による失活が前記赤外線照射の照射エネルギー量が所定値より高い場合に該マスク材層のアブレーションを伴ないつつ生じることを特徴とする請求項 1 に記載の凸版印刷用感光性積層印刷原版。

**【請求項 4】**

前記マスク材層の酸素透過係数が $1 \times 10^{-17} \sim 9 \times 10^{-10}$ の範囲に調整されていることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の凸版印刷用感光性積層印刷原版。

**【請求項 5】**

前記マスク材層が、バインダー樹脂と、赤外線の照射を受けて熱を発生する光熱変換剤と、熱の作用を受けて酸を発生する酸発生剤と、酸の接触を受けて紫外線吸収能を失活する紫外線吸収剤とを少なくとも有してなることを特徴とする請求項 1 に記載の凸版印刷用感光性積層印刷原版。

**【請求項 6】**

前記マスク材層が、バインダー樹脂と、熱の作用を受けて酸を発生する酸発生剤と、酸の接触を受けて紫外線吸収能を失活する紫外線吸収剤とを少なくとも有してなることを特徴とする請求項 1 に記載の凸版印刷用感光性積層印刷原版。

**【請求項 7】**

支持体上に少なくとも感光性樹脂層が形成されてなる印刷原版の前記感光性樹脂層に化学線を用いたパターン光を照射し、その後、現像液により現像し、前記支持体上に印刷用の凸状パターンを有する樹脂層を形成することにより凸版印刷用の印刷版を得る、凸版印刷版の製造方法において、

前記支持体上に非赤外線に感光性を有する感光性樹脂層とマスク材層とが少なくとも積層されてなり、前記マスク材層が赤外線吸収能と非赤外線吸収能との両吸収能を有するとともに該非赤外線吸収能が赤外線の照射を受けると失活する特性を有している感光性積層体を凸版印刷用印刷原版として用い、

印刷用のイメージパターンに従って赤外レーザー光を前記マスク材層に照射し、該照射によって前記マスク材層をその照射部が非赤外化学線に透明となったマスク画像層に変化させる工程と、

前記マスク画像層をマスクとして前記感光性樹脂層に非赤外化学線を照射する工程と、

前記非赤外化学線が照射されずに未硬化状態にある前記感光性樹脂層の非赤外化学線非照射領域を現像液により除去する工程と、を有することを特徴とする凸版印刷版の製造方法。

**【請求項 8】**

前記赤外化学線照射の照射エネルギー量を所定範囲に設定することにより、前記マスク材層の非赤外線吸収能の赤外化学線照射による失活を該マスク材層のアブレーションを伴わずに生じさせることを特徴とする請求項 7 に記載の凸版印刷版の製造方法。

**【請求項 9】**

前記赤外化学線照射の照射エネルギー量を所定値より高く設定することにより、前記マスク材層の非赤外線吸収能の赤外化学線照射による失活を該マスク材層のアブレーション

を伴ないつつ生じさせることを特徴とする請求項 7 に記載の凸版印刷版の製造方法。

【請求項 10】

前記マスク材層の酸素透過係数を  $1 \times 10^{-17} \sim 9 \times 10^{-10}$  の範囲に調整しておくことを特徴とする請求項 7 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の凸版印刷用感光性積層印刷原版の製造方法。

【請求項 11】

前記マスク材層を、バインダー樹脂と、赤外線照射を受けて熱を発生する光熱変換剤と、熱の作用を受けて酸を発生する酸発生剤と、酸の接触を受けて紫外線吸収能を失活する紫外線吸収剤とを少なくとも組成成分として構成することを特徴とする請求項 7 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の凸版印刷用感光性積層印刷原版の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】凸版印刷用感光性積層印刷原版および凸版印刷版の製造方法

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、フレキソ印刷版等の凸版印刷版を形成するための感光性積層原版および凸版印刷版の製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

【0002】

周知のように、フレキソ印刷とは、柔軟性のある凸版印刷であるが、そのフレキソ印刷は、経済性、汎用性、環境非汚染性などに優れていることから、再評価されるとともに、その印刷精度の向上と相俟って、最近、注目を集めている。

【0003】

日本では、印刷方式は、オフセット印刷、グラビア印刷が比較的多数を占め、少量ながらシルクスクリーン印刷などがあり、フレキソ印刷を代表とする凸版印刷の利用は比較的小さい。しかしながら、フレキソ印刷には、他の印刷方法に比べて、下記のような利点がある。

【0004】

(1) 版が凸形状でかつ柔軟であるので、段ボールのような平坦、平滑でない印刷対象物にも、印刷可能であり、しかも比較的高速かつ安価に印刷することができる。

(2) ラベルなどの小面積への印刷も、鮮明かつ安価に行うことができる。

(3) オフセット印刷に比べると、高いインク濃度で印刷できるので、より鮮明な印刷が可能になる。

(4) グラビア印刷に比べると、文字やイメージのプロフィールがシャープになる。

(5) 水性インクの使用が可能であり、UVインクを始めとした完全脱溶剤型のインクが使えるために、環境汚染性が大変低い。

(6) 刷り始めから色の安定までに要する時間が短いため、紙などの印刷媒体の無駄を削減することができ、経済的である。

(7) 版の一部に変更、修正を加えたい場合でも、版全体を作り直すことなく、その一部のみの差し替えが可能であり、保守、改変に要するコストを低く抑えることができる。

(8) 小ロット多品種印刷が可能である。

【0005】

このように、凸版印刷は、古くからある印刷技術であり、その内のフレキソ印刷も従来から慣用の印刷技術であり、上述のような多様な利点を持っていることは、周知であったが、印刷物全体に対する使用比率は、高くはなかった。

【0006】

しかし、近年における印刷用インクや印刷原版用材料などの使用材料の品質向上と、環境問題への関心の高まりから、フレキソ印刷を始めとする凸版印刷の再評価が行われ、積極使用に向けての研究、開発が活発化し始めているのが、現状である。

【0007】

ここで、印刷原版自体における開発状況を見てみると、以下のようである。

フレキソ印刷版は、長い間、ゴムを構成材とし、このゴム層に彫刻を施して印刷しようとする文字や絵柄のネガ像を形成することにより、製造されていたが、近年になって、感光性樹脂が用いられるようになった(特許文献1、特許文献2)。この感光性樹脂は、一般にエラストマー性のバインダーと、少なくとも一つのモノマーおよび光開始剤とから構成されていた。この感光性樹脂を用いた印刷原版は、支持体の上に少なくとも前記感光性樹脂層が設けられた板状部材である。

【0008】

この印刷原版を用いたフレキソ印刷版の製造では、まず、この印刷原版の感光性樹脂層の上に、印刷しようとする文字や画像などのイメージのネガパターンを有するフィルム(

マスク)を置き、このマスクを介して、化学線を前記感光性樹脂層に照射する。化学線の照射を受けた部分は、光重合反応が生じて硬化する。その後、未硬化部分を現像液にて洗い流すと、前記イメージに対応した凸状パターンが残留する。その結果、フレキシ印刷版が出来上がる。フレキシ印刷では、前記凸状パターンの先端部分にインクを付着させて、紙などの印刷媒体に押しつけることで、印刷物を得る。

#### 【0009】

この感光性樹脂を用いた印刷原版には、以下のような問題点が指摘され、それらの解決が望まれていた。

(i) ネガマスクの最終的なパターンに修正が必要となった場合、一部修正が不可能であるため、ネガマスク全体を作り直す必要があり、修正作業に比較的大きな工数が掛かる。

(ii) ネガマスクは、ネガフィルムから構成されているので、温度と湿度の変化により寸法に変化を来しやすい。そのため、同一ネガマスクを使用しても、感光性樹脂層の露光および現像からなるパターン形成工程を、別の時期に行ったり、別の環境で行うと、同一精度の印刷版を得ることができなくなる場合が生じる。

(iii) パターン形成工程において、ネガマスクと感光性樹脂層との間に埃などの光入射障害物質が入りやすく、入ってしまった場合は、露光および現像処理後に得られるパターンイメージに乱れが生じ、印刷版の印刷品質を低下させることになる。

#### 【0010】

かかる問題点を解決するために、最近、新たな構成の数種の印刷原版が開発されるに至っている(特許文献1~7)。これら最近の印刷原版の共通する特徴構成は、前記感光性樹脂層の上に少なくとも赤外線感受性材料層が形成されている点にあり、この赤外線感受性材料層は従来のネガおよびポジマスクのいずれの役目をも果たすことが可能に構成されている。この赤外線感受性材料層は、前記感光性樹脂を光硬化させる化学放射線には不透明であるが、赤外線には感受性がある層である。この赤外線感受性とは、赤外レーザー光を用いた露光により蒸発または／および分解する、いわゆるアブレーションされることを意味する。したがって、前記赤外線感受性層は赤外線アブレーション層とも呼称されている。

#### 【0011】

前記赤外線アブレーション層を積層することによって、フレキシ印刷原版を始めとする凸版印刷用印刷原版上に、赤外レーザー光を用いて、直接的に印刷画像情報を記録することができ、従来のネガまたはポジフィルムからなるマスクフィルムを省略することができる。前記印刷画像情報は、デジタル情報としてコンピュータにより作製、保存、修正、出力が可能であり、赤外線アブレーション層を設ける構成によって、凸版印刷版を作製する際に、従来のマスクフィルムを用いていたときに必要としていた画像情報処理コストを大幅に削減することが可能になった。

#### 【0012】

前記赤外線アブレーション層の組成としては、幾種類か提案されているが、基本的には類似の組成となっている。例えば、特許文献1に記載の印刷原版では、その赤外アブレーション性層は、(1)少なくとも一つの赤外吸収性物質と、(2)非赤外化学線(紫外線)不透明材料「ここで(1)と(2)とは同じか異なることができる。」と、(3)感光性樹脂層中の少なくとも一つの低分子量物質とは実質的に非相溶性の少なくとも一つのバインダーと、から構成される。

#### 【0013】

前記非赤外化学線不透明材料としては、前記感光性樹脂層を感光させる非赤外化学線の透過を阻止するならば、どのような材料も用いることができると、されている。その具体的な例としては、紫外光または可視光吸収する色素、暗色の無機顔料およびこれらの組み合わせが含まれ、好ましいものは、カーボンブラックとグラファイトが挙げられている。

#### 【0014】

前記赤外吸収性物質としては、750から20,000mmの範囲に強い吸収を持つ物

出証特2004-3048084

質であり、具体的には、カーボンブラック、グラファイト、亜クロム酸銅、酸化クロームおよびアルミン酸クロームコバルトのような暗色の無機顔料が含まれ、その他、ポリ（置換）フタロシアニン化合物、シアニン色素、スクアリーム色素、カルゴゲノピリロアリーリデン色素などの色素が挙げられている。

【0015】

【特許文献1】 特許第2916408号公報

【特許文献2】 特開2003-35954号公報

【特許文献3】 特開2003-35955号公報

【特許文献4】 特開平11-153865号公報

【特許文献5】 特開平9-166875号公報

【特許文献6】 特開2001-324815号公報

【特許文献7】 特許第2773981号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

前述のように、従来の凸版印刷原版は、非赤外化学線に不透明なマスク材層を赤外レーザーで選択的にアブレーションする（焼きとばす）ことによって、マスクの非赤外化学線透過領域を形成する構成である。したがって、マスク材層をアブレーションしてマスク画像層を得る工程では、アブレーション屑が感光性樹脂層上の残留したり、付着したりしないように、系外に除去するための吸引排出手段が必須となる。

【0017】

また、マスク画像層の化学線透過領域にマスク材料が極く薄くでも残っていれば、それだけ化学線に対する透明性が低下するので、下層の感光性樹脂層が露出するまで、マスク材層のアブレーションをしなければならない。そのため、感光性樹脂層の露出面が赤外線レーザーにより幾分荒れた状態になる。この露出部分はその後の現像によって残り、印刷インクの付着面となるため、印刷品質に悪影響を与える場合がある。

【0018】

本発明は、上記従来技術における事情に鑑みてなされたもので、マスク画像層を、その下層の感光性樹脂層の表面を荒らすことなく、かつ優れたコントラストを持って、形成した凸版印刷原版と、該凸版印刷原版を用いた凸版印刷版の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

前記課題を解決するために、本発明に係る凸版印刷用原版は、支持体上に非赤外線に感光性を有する感光性樹脂層とマスク材層とが少なくとも積層されてなる凸版印刷用原版において、前記マスク材層が赤外線吸収能と非赤外線吸収能の両吸収能を有するとともに該非赤外線吸収能が赤外線の照射を受けると失活する特性を有していることを特徴とする。

【0020】

また、本発明に係る凸版印刷版の製造方法は、支持体上に少なくとも感光性樹脂層が形成されてなる印刷原版の前記感光性樹脂層に化学線を用いたパターン光を照射し、その後、現像液により現像し、前記支持体上に印刷用の凸状パターンを有する樹脂層を形成することにより凸版印刷用の印刷版を得る、凸版印刷版の製造方法において、前記支持体上に非赤外線に感光性を有する感光性樹脂層とマスク材層とが少なくとも積層されてなり、前記マスク材層が赤外線吸収能と非赤外線吸収能との両吸収能を有するとともに該非赤外線吸収能が赤外線の照射を受けると失活する特性を有している感光性積層体を凸版印刷用印刷原版として用い、印刷用のイメージパターンに従って赤外レーザー光を前記マスク材層に照射することによって該マスク材層をその照射部が非赤外化学線に透明となったマスク画像層に変化させる工程と、前記マスク画像層をマスクとして前記感光性樹脂層に非赤外化学線を照射する工程と、前記非赤外化学線が照射されずに未硬化状態にある前記感光性樹脂層の非赤外化学線非照射領域を現像液により除去する工程と、を有することを特徴と

する。

【発明の効果】

【0021】

前記構成によれば、印刷しようとするイメージに従って赤外線をマスク材層に照射すれば、マスク材層の照射された領域の非赤外化学線吸収能が失活して該領域は非赤外化学線に透明になるため、マスク材をアブレーションすることなくマスク画像層を形成することができる。すなわち、アブレーション層の処理に余分な設備、工数をかけることなく、マスク画像層を形成することができる。

【0022】

また、赤外線によるアブレーションによりマスク材層に非赤外化学線透過領域を形成する場合でも、マスク材層を完全に焼き飛ばさずに、該領域の底部にある程度の厚みのマスク材料を残して下層の感光性樹脂層の表面を保護するようにしても、底部に残ったマスク材料は、アブレーション用に照射された赤外線によって既に非赤外化学線吸収能を失活しているのので、赤外線照射領域の非赤外化学線に対する透明性は確保される。このように、アブレーションによる赤外線照射領域の除去と、赤外線照射による該領域の非赤外化学線吸収能の失活とを併用すれば、まず第1に、赤外線照射領域のほとんどを非赤外化学線に対する透明性が抜群によい空気層とすることができる利点が得られる。次に、アブレーションをせずに残した底部のマスク材膜により可能な感光性樹脂層表面を保護することができる利点が得られる。さらに、この底部のマスク材膜は非赤外化学線に対して透明となっており、しかもその厚み寸法がかなり薄くなっているのので、その非赤外化学線に対する透明性はさらに向上する。しがたって、赤外線照射によるアブレーションと非赤外化学線吸収能の失活とを併用すれば、赤外線照射による非赤外化学線吸収能失活のみによる照射領域の非赤外化学線に対する透明性に比べて、赤外線照射領域の非赤外化学線に対する透明性を一層高めることができるばかりでなく、下層の感光性樹脂層表面を荒らすことなく、コントラストの高いマスク画像層を形成することが可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

前述のように、本発明の特徴は、支持体上に非赤外線に感光性を有する感光性樹脂層とマスク材層とが少なくとも積層されてなり、前記マスク材層が赤外線吸収能と非赤外線吸収能との両吸収能を有するとともに該非赤外線吸収能が赤外線の照射を受けると失活する特性を有している感光性積層体を凸版印刷用印刷原版として用いることにある。

【0024】

係る構成において、前記マスク材層の非赤外線吸収能の赤外線照射による失活は前記赤外線照射の照射エネルギー量を所定範囲に設定することにより、該マスク材層のアブレーションを伴わずに生じさせることができる。

【0025】

あるいは、前記赤外線照射の照射エネルギー量を所定値より高く設定することにより、前記マスク材層の非赤外線吸収能の赤外線照射による失活を該マスク材層のアブレーションを伴わずに生じさせることができる。

【0026】

また、前記マスク材層の酸素透過係数を $1 \times 10^{-17} \sim 9 \times 10^{-10}$ の範囲に調整することが好ましい。ある程度、酸素透過を許容することによって、感光性樹脂層の露光および現像に幾分かの障害を生じさせ、パターンプロファイルを先細り気味にさせ、それによって、印刷インクが載せられるパターン先端面を小面積化し、結果として、印刷の鮮明さをもたらすことが可能になる。

【0027】

前記マスク材層としては、バインダー樹脂と、赤外線の照射を受けて熱を発生する光熱変換剤と、熱の作用を受けて酸を発生する酸発生剤と、酸の接触を受けて紫外線吸収能を失活する紫外線吸収剤とを少なくとも有してなることが、好ましい。

【0028】



以下、本発明の凸版印刷原版の構成要素について、フレキソ印刷原版の場合を例に、さらに詳しく説明する。

#### 【0029】

##### (支持体層)

本発明のフレキソ印刷原版を構成する支持体層としては、用いる印刷条件に必要とされる機械的強度などの物理性能を満たす、通常フレキソ印刷版に用いられる公知の金属、プラスチックフィルム、紙およびこれらの複合化された形態のすべての支持体を使用できる。これらには付加重合ポリマーおよび線状縮合ポリマーにより形成されるようなポリマー性フィルム、透明なフォームおよび織物、不織布、例えばガラス繊維織物、およびスチール、アルミニウムなどの金属が含まれる。支持体はバック露光が容易なように非赤外線に対して透明であることが好ましい。より好適な支持体としては、ポリエチレンまたはポリエステルフィルムが挙げられ、特にポリエチレンテレフタレートフィルムがよい。前記フィルムとしては、厚さ50～300 $\mu$ mのフィルム、好ましくは厚さ75～200 $\mu$ mのフィルムが用いられる。この支持体層は、また、必要に応じて、感光性樹脂層との間を薄い粘着促進層で被覆されていてもよい。この粘着促進層としては、例えば、ポリカーボネートと、フェノキシ樹脂と、多価イソシアネートの混合物からなるものが好適に使用できる。

#### 【0030】

##### (感光性樹脂層)

本発明のフレキソ印刷原版に用いる感光性樹脂層は、エラストマー性バインダーと、1種類以上のモノマーおよび非赤外放射線に感応する開始剤とを含有する感光性樹脂組成物で形成され、通常フレキソ印刷に適するすべての感光性樹脂組成物を使用できる。前記エラストマー性バインダーとしては、単一の重合体、共重合体またはそれらの混合物であってエラストマー性を有し、かつ水性または有機溶剤の現像液に可溶、膨潤または分散し、洗浄除去可能な重合体が挙げられる。これらのバインダーとしては、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリジオレフィン、ビニル芳香族化合物/ジオレフィンの共重合体およびブロック共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソプレン共重合体、ジオレフィン/アクリロニトリル共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/プロピレン/ジオレフィン共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体、ジオレフィン/アクリル酸共重合体、ジオレフィン/（メタ）アクリル酸/（メタ）アクリレート共重合体、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール/ポリエチレングリコールのグラフト共重合体、両性インターポリマー、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ニトロセルロースなどのセルロース類、エチレン/ビニルアセテート共重合体、セルロースアセテートブチレート、ポリブチラール、環状ゴム、スチレン/アクリル酸共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンとビニルアセテートとの共重合体が挙げられる。前記重合体は単独でもまた組み合わせて用いてもよい。その他、水性現像液に可溶または分散可能なバインダーである、米国特許第3,458,311号、同第4,442,302号、同第4,361,640号、同第3,794,494号、同第4,177,074号、同第4,431,723号、同第4,517,279号等の明細書に開示されている樹脂や、有機溶剤現像液に可溶、膨潤または分散可能である米国特許第4,323,636号、同第4,430,417号、同第4,045,231号等の明細書に開示されている樹脂も挙げることができる。

#### 【0031】

本発明に用いる感光性樹脂層に含まれる1種類以上のモノマーとしては、透明なくもりのない感光性樹脂層が形成できるように上記バインダーと相溶性である必要がある。前記モノマーとしては、上記バインダーを構成するモノマーの他、米国特許第4,323,636号、同第4,753,865号、同第4,726,877号、同第4,894,315号の各明細書中に記載のモノマーを挙げることができる。

#### 【0032】

上記モノマーは、感光性樹脂層のバインダーを100重量部とすると、5～30重量部、好ましくは10～20重量部の範囲がよい。モノマーの含有量が前記範囲未満では非赤外放射線露光硬化後の被膜の耐摩耗性や耐薬品性が低下し、前記範囲を超えると、感光性樹脂層のエラストマー性が低下し、フレキソ印刷版として好ましくない。

#### 【0033】

また、開始剤としては、非赤外放射線に対して感応性を有するが、赤外線に対して非感応である化合物が好ましい。このような開始剤の一例として、ベンゾフェノンのような芳香族ケトン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 $\alpha$ -メチロールベンゾインメチルエーテル、 $\alpha$ -メトキシベンゾインメチルエーテル、2, 2-ジエトキシフェニルアセトフェノン等のベンゾインエーテル類；置換および非置換の多核キノン類；その他米国特許第4, 460, 675号および同第4, 894, 315号の明細書に開示されている開始剤などが挙げられる。前記開始剤は単独でもまた組合せて使用してもよい。

#### 【0034】

上記開始剤は、感光性樹脂層の全重量に対して0.001～10重量%の範囲で含有するのがよい。

#### 【0035】

さらに、感光性樹脂層を形成する感光性樹脂組成物には要求される特性に応じて増感剤、熱重合禁止剤、可塑剤、発色剤等の添加剤を用いることができる。この感光性樹脂組成物の調製法としては様々な方法が使用できるが、例えば、配合される原料を適当な溶剤、例えば、クロロホルム、テトラクロロエチレン、メチルエチルケトン、トルエン等の溶剤に溶解させて混合し、型枠の中に流延して溶剤を蒸発させ、そのまま板とすることも、また、溶剤を用いず、ニーダーあるいはロールミルで混練し、押出機、射出成形機、プレスなどにより所望の厚さの板に成形することもできる。

#### 【0036】

本発明に用いるマスク材層は、前述のように、バインダー樹脂と、赤外線の照射を受けて熱を発生する光熱変換剤と、熱の作用を受けて酸を発生する酸発生剤と、酸の接触を受けて紫外線吸収能を失活する紫外線吸収剤とを少なくとも有してなることが、好ましい。

#### 【0037】

前記バインダーとしては、被膜形成能を有し、非赤外放射線に実質的に透明であれば特に限定されないが、好ましくは、前記感光性樹脂層と非相溶性または実質的に非相溶性であるのがよい。具体的には、水酸基またはカルボキシル基を有する樹脂が好ましく、例えば、ポリビニルブチラル、ポリビニルアセタール、エポキシ樹脂、エチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、ニトロセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。これらのバインダーは単独でもまた組み合わせて使用してもよい。

#### 【0038】

前記光熱変換剤としては、近赤外から赤外領域の光を熱に変換できるものであれば特に限定されず、各種の顔料、染料、色素、およびそれらの混合物を適宜選択することができる。具体的にはポリ（置換）フタロシアニン化合物、シアニン染料、スクアリウム染料、カルコゲンピリロアリーリデン染料、ビス（カルコゲンピリロ）ポリメチン染料、オキシインドリジン染料、ビス（アミノアリール）ポリメチン染料、メロシアニン染料、クロコニウム染料、金属チオレート染料およびキノイド染料等が挙げられる。また、朝倉書店発行（社）色材協会編集「色材工学ハンドブック」、あるいは、（株）化学工業社、別冊化学工業30-20「高機能性色素とその応用」51～65頁、特開平11-277927に記載されている公知の色素も用いられる。

#### 【0039】

前記光熱変換剤は、被膜形成能を有するバインダー100重量部に対し0.1～20重量部、好ましくは2.5～10重量部の範囲で含有できる。前記含有量が0.1重量部未満では、所望の非赤外放射線に対する遮蔽能が得られず、20重量部を超えると、マスク

材層の柔軟性や相溶性が低下するので、好ましくない。これらの光熱変換剤は、単独でもまた2種以上を組み合わせ使用してもよい。

#### 【0040】

また、前記熱の作用を受けて酸を発生する酸発生剤としては、公知の熱により分解して酸を発生する酸発生剤を用いることができる。このような酸発生剤としては、例えば、本出願人による特許出願である特開2001-260551号公報に開示の酸発生剤を挙げることができる。この公報には、多種多様な酸発生剤が記載されており、それら全ての酸発生剤を、本発明における「熱の作用を受けて酸を発生する酸発生剤」として使用可能である。この公報には、有用な酸発生剤の一種としてオニウム塩スルホネートが挙げられているが、後述の本発明の実施例に使用している酸発生剤（商品名：CP-77、旭電化工業社製、3-メチル-2-ブチニル-テトラスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート）は、このオニウム塩スルホネートの具体的化合物である。

#### 【0041】

これらの酸発生剤は、被膜形成能を有するバインダーを100重量部として、10～80重量部、好ましくは30～60重量部の範囲で含有される。前記含有量が10重量部未満では非赤外化学線吸収を失活する為に十分な量の酸が発生せず、80重量部を超えるとマスク材層の柔軟性や相溶性が低下するため、好ましくない。これらの酸発生剤は単独でもまた2種以上を組合せて使用してもよい。

#### 【0042】

また、本発明において特徴的に使用する前記紫外線吸収剤は、酸、塩基又はラジカルの少なくとも一つの接触を受けて紫外線吸収能を失活する特性を持つ物質であれば、どのようなものでもよい。一例を挙げるならば、アゾメチン化合物を挙げることができ、好適に用いることができる。このアゾメチン化合物とは、アゾメチン基を有し、化合物全体として、紫外線吸収を有する材料であり、酸、塩基又はラジカルの少なくとも一つにより、アルデヒドとアミンに分解される性能を有する物質である。

#### 【0043】

前記マスク材層の構成要素として、任意に酸増殖剤を添加しても良い。酸増殖剤を添加することにより、赤外線の照射を受けて前記光熱変換剤が熱を発生し、この熱によって前記酸発生剤が酸を発生し、この酸によって前記紫外線吸収剤がその紫外線吸収能を失活させるという一連の赤外線による露光機構において、その露光感度を向上させることができる。

#### 【0044】

前記マスク材層を形成する樹脂組成物の調製において、マスク材層を構成する成分を有機溶剤に溶解し、前記感光性樹脂層上に塗布後、有機溶剤を揮発させ、マスク材層を形成するのがよい。前記有機溶剤としては、例えば、ジブチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルプロピルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、などが挙げられる。これら有機溶剤は、単独でもまた混合しても用いることができる。

#### 【0045】

本発明のフレキシ印刷原版は、前記マスク材層の保護のため、その上にカバーシートを設けることができる。このカバーシートは、通常フレキシ印刷版に用いられる公知の金属、プラスチックフィルム、紙およびこれらの複合化された形態のすべてのカバーシートが使用できる。これらには、付加重合ポリマーおよび線状縮合ポリマーにより形成されるようなポリマー性フィルム、透明なフォームおよび織物、不織布、例えばガラス繊維不織布、およびスチール、アルミなどの金属が含まれる。好ましくは、ポリエチレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、あるいは、これらのフィルムを積層したものが用いられる、このカバーシートとしては、フィルムが好適であり、その厚みは、20～200μmが好ましい。また、このカバーシートとマスク材層の間を剥離層で被覆

していてもよい。

【0046】

次に、本発明のフレキシ印刷原版の製造方法の具体例を示す。まず、エラストマー性バインダー、モノマー、開始剤およびその他の成分を混合して調製した感光性樹脂組成物をホットメルトに成形し、これを所望の厚さとなるようにカレンダー掛けする、または押出機を利用して感光性樹脂組成物を溶融、混合、脱気および濾過した後、支持体と一時的なカバーシートとの間に押し出し、カレンダー掛けして所望の厚さとする。あるいは金型中に支持体とカバーシートを置き、両者の間に感光性樹脂組成物を射出する、等の方法で、支持体層の上に感光性樹脂層を形成する。次に、被膜形成能を有するバインダー、光熱変換剤、酸発生剤、および酸の接触を受けて紫外線吸収能を失活する紫外線吸収剤を含有する樹脂組成物（マスク材料）を前記感光性樹脂層上に直接塗布してマスク材層とする。または、カバーシート上に前記樹脂組成物（マスク材料）を塗布してマスク材層とする。そして、前記マスク材層上の一時的なカバーシートを除いて、あるいは除かずに、支持体層上に形成した感光性樹脂層と熱および／または圧力でラミネートして、フレキシ印刷原版とする。前記製造において、カバーシート上に、マスク材層、感光性樹脂層および支持体層を、順次ラミネートすることによっても、製造できる。

【0047】

前記製造方法で得られたフレキシ印刷原版を用いたフレキシ印刷版は、印刷用のイメージパターンに従って赤外レーザー光を前記マスク材層に照射することによって該マスク材層をその照射部が非赤外化学線に透明となったマスク画像層に変化させ、前記マスク画像層をマスクとして前記感光性樹脂層に非赤外化学線を照射し、前記非赤外化学線が照射されずに未硬化状態にある前記感光性樹脂層の非赤外化学線非照射領域を現像液により除去し、印刷版材画像に形成することで製造される。使用する赤外レーザー光としては、波長700～2,000nmのものがよく、例えば、アルゴンイオン、クリプトンイオン、ヘリウムネオン、ヘリウムカドミウム、ルビー、ガラス、チタンサファイア、色素、窒素、金属蒸気、半導体、YAGなどの各種レーザーが用いられ、それらのレーザーは必要な条件に適したものを選択するのがよい。中でも、750～880nmの半導体レーザーや1060nmのNd-YAGレーザーが好適である。この赤外レーザーはその発生ユニットと駆動系ユニットがコンピューターで制御されており、デジタル化された画像情報が直接フレキシ印刷原版に付与される。

【0048】

前記感光性樹脂層に照射する非赤外放射線としては、赤外線より波長が短い電磁波、好ましくは可視光線と紫外線領域の電磁波、さらに好ましくは350～700nmの電磁波がよい。この非赤外放射線の光源としては、高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプなどが挙げられる。また、現像処理で使用する現像液としては、感光性樹脂層を溶解する性質を持つものであれば、有機溶液、水、水性または半水性溶液のいずれであってもよく、現像液の選択は、除去されるべき樹脂の化学的性質に依存する。適当な有機溶媒現像液としては芳香族もしくは脂肪族炭化水素および脂肪族もしくは芳香族ハロ炭化水素溶媒またはそれらの溶媒と適当なアルコールとの混合物が挙げられる。また、半水性現像液としては、水または水に混和し得る有機溶媒およびアルカリ性材料を含有している。該水性現像液としては、水と、例えば、ヘプチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等のエステル類、石油留分、トルエン、デカリン等の炭化水素類、テトラクロルエチレンなどの塩素系溶剤、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の水溶液が挙げられる。また、これらの溶剤にプロパノール、ブタノール、ペンタノール等のアルコール類を混合したものをを用いることも可能であり、洗い出しは浸漬、ノズルからの噴射、ブラシによるブラッシング等任意の方法が採用できる。

【0049】

前記フレキシ印刷版の製造に当たり、フレキシ印刷原版をドラムに円筒状に取り付け、赤外線レーザー光、非赤外放射線を照射し、現像処理することで印刷用版材の生産性が一

段と向上する。

【実施例】

【0050】

以下、本発明を実施例によって、さらに詳細に説明するが、以下の実施例は、本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。

【0051】

(実施例1)

バインダーとして用いるヒドロキシプロピルセルロース（日本曹達株式会社製）を、シクロヘキサノンに溶解させて、10重量%の均一なバインダー溶液を得た。このバインダー溶液50gに、熱により酸を発生する酸発生剤（商品名：CP-77、旭電化工業社製、3-メチル-2-ブチニル-テトラスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート）0.5gを加え、攪拌し、均一にした。この混合液に、酸の接触により紫外線吸収特性が失活する紫外線吸収剤（商品名：シゲノックスCV-2、ハッコーケミカル株式会社製）0.75gと、光熱変換剤（商品名：NK-4432、日本感光色素株式会社製）0.25gを加え、均一なマスク材溶液を調製した。

【0052】

次に、上記マスク材溶液を、厚み100 $\mu$ mのPETフィルム（カバーシート（D））上に、乾燥後の塗布膜厚が5～8 $\mu$ mとなるように、塗布し、80℃で5分間乾燥して、マスク材層（C）を形成した。このマスク材層（C）の370nm（紫外線）に対する光学的濃度を、分光光度計（商品名U-2000、日立製作所製）を用いて、測定したところ、2.5であり、紫外線の透過を遮断することが確認された。

【0053】

一方、平均分子量240,000のスチレンブタジエン共重合体（商品名：D-1155、JSRシェルエラストマー株式会社製）100重量部と、平均分子量1,000の液状1,2-ポリブタジエン（商品名：ニッソーPB-1000、日本曹達株式会社製）70重量部と、トリメチロールプロパントリアクリレート10重量部と、メトキシフェニルアセトフェノン3重量部と、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン0.05重量部と、オイルブルー#503（オリエント化学社製）0.002重量部とを、テトラヒドロフラン0.2重量部からなる溶剤に溶解して、感光性樹脂組成物を調製した。この感光性樹脂組成物を、高粘度用ポンプにて押出機内で混練しながら、ポリエチレンテレフタレートシートからなる基板層（A）上に、1.7mm厚に押し出して、感光性樹脂層（B）を得た。

【0054】

上述のようにして得た感光性樹脂層（B）層とマスク材層（C）の面を合わせて圧着ローラーを用いてラミネートし、基板層（A）-感光性樹脂層（B）-マスク材層（C）-カバーシート（D）が順次積層一体化された多層感光性構成体（フレキシ印刷原版）を得た。

【0055】

得られたフレキシ印刷原版のカバーシート（D）を剥離し、露出したマスク材層（C）に、波長830nm、出力600mWの半導体赤外レーザーを用いて、マスクパターンが解像度100ライン/mm、照射エネルギー3J/cm<sup>2</sup>となるように、パターンに従って照射した。この照射エネルギー3J/cm<sup>2</sup>は、マスク材層（C）のアブレーションを生じさせないが、該マスク材層（C）中の光熱変換剤を励起して熱を発生させるに十分なエネルギー設定量である。

【0056】

前記マスク材層（C）の前記赤外レーザーが照射された領域では、前述のようにアブレーションは生じず、赤外レーザーの照射エネルギーが印加されたに留まるが、この印加した光エネルギーにより光熱変換剤が励起され、熱を発生する。その熱エネルギーによって該照射領域の酸発生剤が励起されて該照射領域に酸を発生させる。この酸によって該照射領域の紫外線吸収剤の紫外線吸収能が失活する。その結果、赤外レーザーによるパターン

照射を受けたマスク材層 (C) には、紫外線吸収能が失活した領域と、紫外線吸収能が維持されている領域とが生じて、パターン潜像が形成される。したがって、前記赤外レーザー照射領域は、結果的には、紫外線吸収能が失活しており、外部から紫外線を照射した場合、その紫外線は容易に透過することになる。これに対して、赤外線レーザーが照射されていない領域は、もともとの紫外線吸収能はそのまま維持されているので、外部から紫外線を照射した場合、その紫外線はその領域に吸収されてしまい、その領域を透過することが出来ない。

#### 【0057】

このマスク材層 (C) は、前述のように赤外レーザーのパターン照射を受けることによって、紫外線の透過／不透過によるパターン潜像を持ったマスク画像層 (C') となる。このマスク画像層 (C') に形成したパターンは、文字や絵柄などのイメージであるが、本実施例では、文字パターンを形成した。このマスク画像層 (C') の赤外レーザー照射領域、すなわち紫外線吸収能失活領域の 370 nm (紫外線) に対する光学的濃度を、分光光度計 (商品名 U-2000、日立製作所製) を用いて、測定したところ、0.3 であり、容易に紫外線が透過することが確認された。

#### 【0058】

次に、前記マスク画像層 (C') を介して 370 nm に中心波長を有する紫外線を支持板層 (A) 側から  $75 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  のバック露光を行い、引き続いてマスク画像層 (C') 側から  $2500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  のメイン露光を行った。

#### 【0059】

この紫外線メイン露光によって、感光性樹脂層 (B) には前記マスク画像層 (C') の潜像パターンに従った紫外線パターン光が照射され、紫外線が照射された領域は、架橋反応が生じて、硬化する。そこで、感光性樹脂層 (B) の架橋していない領域を除去するために、芳香族炭化水素系現像液 (商品名 FDO-S2、東京応化工業株式会社製) を現像液として、液温 25℃ で 4 分間、現像処理を行った。その結果、目的の文字イメージに従って感光性樹脂が硬化し、硬化樹脂からなる凸状イメージが支持板層 (A) 上に形成された。

#### 【0060】

得られた版面には現像残渣などの再付着が認められなかった。現像処理後、55℃ で 50 分間乾燥した後、250 nm に中心波長を有する紫外線蛍光ランプを用いて後処理を行い、さらに、370 nm に中心波長を有する紫外線を  $3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の後露光を行い、フレキシ印刷版を得た。

#### 【0061】

このようにして得たフレキシ印刷版を用いて印刷したところ、鮮明な文字を有する印刷物が刷り上がった。この時に用いた印刷媒体は、コート紙であった。

#### 【0062】

##### (実施例 2)

実施例 1 においてマスク材層 (C) を形成する際に酸発生剤に加えて酸増殖材 (商品名 アクプレス 3、東京材料社製) 0.5 g を添加したこと以外、実施例 1 と同様にして、フレキシ印刷原版を作製した。得られたフレキシ印刷原版に、実施例 1 と同様に、赤外レーザーを用いたパターン光照射して、マスク画像層 (C') を形成後、該マスク画像層 (C') を介して紫外線を感光性樹脂層 (B) の照射し、さらに現像処理を施して、文字イメージを形成し、フレキシ印刷版を得た。得られたフレキシ印刷版を用いて、実施例と同様に印刷したところ、実施例 1 と比較して、さらに鮮明な文字を有する印刷物が刷り上がった。

#### 【0063】

##### (実施例 3)

実施例 2 と同様にしてフレキシ印刷原版を作製した。このフレキシ原版に、830 nm 出力の 600 mW のエネルギーの半導体レーザーを用いて解像度 100 ライン/mm、照射エネルギー  $4 \text{ J} / \text{cm}^2$  になるように、文字パターン光を照射した。この照射エネルギー

$-4 \text{ J/cm}^2$ は、マスク材層 (C) のアブレーションを生じさせるとともに、該マスク材層 (C) 中の光熱変換剤を励起して熱を発生させるに十分なエネルギー設定量である。

【0064】

この照射エネルギーによるマスク材層 (C) の選択的アブレーションは、全膜厚のアブレーションが完了する前に終了した。従って、マスク材層 (C) の赤外レーザー照射領域の底部には、 $1 \mu\text{m}$ 程度のマスク材膜が残存した。残存マスク材膜では、前述のように、赤外レーザー照射による熱発生、該熱発生による酸発生が生じ、該酸によりその紫外線吸収能は失活している。

【0065】

このようにアブレーション現象により赤外レーザー照射部の大部分は、焼尽されて失活しており、残りの膜厚部分も紫外線に透明となっている。従って、この照射領域の紫外線に対する透明性は、前記実施例 1 および 2 のように、紫外線吸収能を失活させた場合よりも、さらに高められている。

【0066】

さらに、この赤外レーザー被照射アブレーション領域は、底部に薄膜状のマスク材を残すことによって、高出力の赤外レーザーが下層の感光性樹脂層 (B) の表面を荒らすことを防止しており、最終的に得られる凸状パターン頂面の平坦性を確保可能にしている。

【0067】

上述のようにして得られたマスク画像層 (C') をマスクとして、前記実施例 1 および 2 と同様にして、紫外線を感光性樹脂層に照射、現像を行い、フレキシ印刷版を得た。

【0068】

得られたフレキシ印刷版を用いて、実施例 1 および 2 と同様にして、印刷を行った。その結果、前記実施例 2 と比較して、さらに鮮明な文字を有する印刷物が刷り上がった。

【0069】

なお、本発明の実施例では、マスク材層 (C) からマスク画像層 (C') を形成するに際して、アブレーション処理を併用するので、マスク画像層 (C') 上にアブレーション残渣を残さないように、アブレーション層を発生時に除去する吸引排気手段を設けた。

【0070】

(実施例 4)

バインダーをポリビニルアルコール (商品名 PVA4170、クラレ社製)、酸発生剤 (商品名: CP-77、旭電化工業社製、3-メチル-2-ブチニル-テトラスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート) 2.5 g、光熱変換剤 (商品名 TX-EX-807K、日本触媒社製) 0.25 g を調製して、マスク材層 (C) を形成したこと以外、実施例 1 と同様にして、フレキシ印刷版を作製した。

【0071】

得られたフレキシ印刷版を用いて印刷したところ、鮮明な文字を有する印刷物が刷り上がった。

【0072】

本実施例でバインダーとして用いたポリビニルアルコールの酸素透過係数は、 $9.64 \times 10^{-13}$  であり、実施例 1 でバインダーとして用いたヒドロキシプロピルセルロースの酸素透過係数は、 $4.11 \times 10^{-11}$  である。したがって、本実施例 4 におけるマスク材層 (C) は、実施例 1 におけるマスク材層 (C) に比べて、酸素をより透過しにくい。逆にいうと、実施例 1 におけるマスク材層 (C) は比較的酸素を透過しやすい。従って、感光性樹脂層の露光時に感光性樹脂層の表面に存在する酸素量が幾分増加する。そのため、露光、現像後の、パターンプロファイルは、末広がりのテーパー状となり、印刷のドットとなるパターン先端が細ることになる。その結果、パターン先端の印刷面 (インク付着部分) が小面積化して、印刷の鮮明さが向上することになる。実際に、本実施例 4 で得た印刷物と、実施例 1 で得た印刷物とを詳細に比較してみると、実施例 1 の印刷物の方が鮮明性に優れていた。このような現像パターン特性を得るためには、マスク材層 (C) の酸素透過係数は、 $1 \times 10^{-12} \sim 9 \times 10^{-10}$  の範囲に設定することが好ましい。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0073】

以上説明したように、本発明の特徴は、支持体上に非赤外線に感光性を有する感光性樹脂層とマスク材層とが少なくとも積層されてなり、前記マスク材層が赤外線吸収能と非赤外線吸収能との両吸収能を有するとともに該非赤外線吸収能が赤外線の照射を受けると失活する特性を有している感光性積層体を凸版印刷用印刷原版として用いることにある。

## 【0074】

前記特徴構成を有する本発明によれば、マスク画像層を、その下層の感光性樹脂層の表面を荒らすことなく、かつ優れたコントラストを持って、形成した凸版印刷原版と、該凸版印刷原版を用いた凸版印刷版の製造方法を提供することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 マスク画像層を、その下層の感光性樹脂層の表面を荒らすことなく、かつ優れたコントラストを持って、形成した凸版印刷原版と、該凸版印刷原版を用いた凸版印刷版の製造方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に非赤外線に感光性を有する感光性樹脂層とマスク材層とが少なくとも積層されてなり、前記マスク材層が赤外線吸収能と非赤外線吸収能との両吸収能を有するとともに該非赤外線吸収能が赤外線の照射を受けると失活する特性を有している感光性積層体を凸版印刷用印刷原版として用いる。

【選択図】 なし

特願 2003-322052

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000220239]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

氏 名

東京応化工業株式会社